

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89102411.9

61 Int. Cl.4: C07D 317/36

22 Anmeldetag: 13.02.89

30 Priorität: 12.02.88 DE 3804820

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: DAINIPPON INK & CHEMICALS,
INC.
7-20, Nihonbashi 3-chome, Chuo-ku
Tokyo 100(JP)

72 Erfinder: Grahe, Gerwald, Dr.
Breite Strasse 42 b
D-1000 Berlin 33(DE)
Erfinder: Lachowicz, Artur, Dr.
Courbièrestrasse 6
D-1000 Berlin 30(DE)

74 Vertreter: Malkowski, Michael, Dipl.-Ing. Dr.
Xantener Strasse 10
D-1000 Berlin 15(DE)

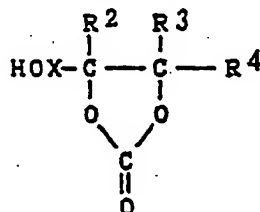
54 Cyclocarbonathaltige Ester und Verfahren zu ihrer Herstellung.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester sowie neue Verbindungen.

EP 0 328 150 A2

untereinander identisch oder unterschiedlich sein können, und
X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen,
ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatome bedeuten,
dadurch gekennzeichnet, daß

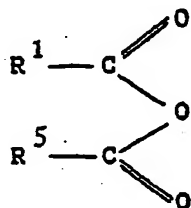
5 ein cyclocarbonathaltiger Alkohol der allgemeinen Formel II,



II

wobei

X, R², R³ und R⁴ die vorstehend angegebene Bedeutung haben,
mit einem Carbonsäureanhydrid der allgemeinen Formel III,



III

wobei

R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung hat und R⁵ identisch mit R¹ sein kann oder R¹ und R⁵
Bestandteile eines Ringes sein können,
bei erhöhten Temperaturen und Reaktionszeiten bis zu sechs Stunden umgesetzt werden.

Als mögliche Reste von R¹ der allgemeinen Formel I sind ein Wasserstoffatom oder gesättigte oder
ungesättigte, gerad- oder verzweigt-kettige, cyclische, aromatische oder arylaliphatische, ggf. substituierte,
Kohlenwasserstoffreste mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen oder Etherreste mit 1 - 12 Kohlenstoffatomen und bis
zu 3 Sauerstoffatomen zu nennen. Als besonders gut geeignet sind Methyl-, Ethyl-, Benzyl-, Phenyl-,
Methoxymethyl-, Chlormethyl-, 4-Chlorphenyl-, 3-Chlorphenyl-, 2-Chlorphenyl-, 1-Methyl-vinyl-, Allyl-, 2-
Carbonsäureethyl-, 2-Carbonsäurevinyl- und 2-Phenylethylreste zu nennen.

Die möglichen Reste R², R³ und R⁴ können untereinander identisch oder verschieden sein. R², R³ und
R⁴ können jeweils ein Wasserstoffatom oder eine substituierte Methylgruppe bedeuten. Als mögliche
Substituenten der Methylgruppe finden Halogene, Alkoxygruppen und aromatische Reste Anwendung.
Besonders zu nennen sind Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-, Methoxy-, Ethoxy- und Phenylreste.

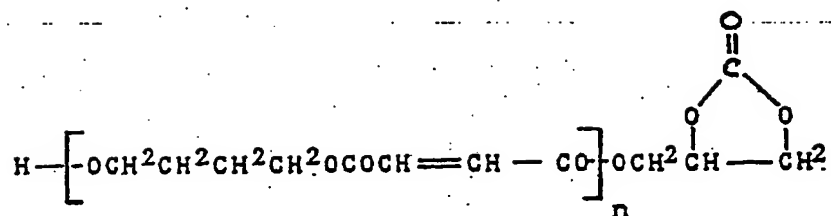
Der zweiwertige Rest X hat die Bedeutung eines aliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder
etherhaltigen, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrestes mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen. Gut geeignet sind
die Methyl-, 1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen- und 1,4-Butylenreste. Aber auch Reste, die beispielsweise Ether-,
Ester- und Urethangruppen enthalten sind besonders geeignet.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Carbonsäureanhydride III können eine sehr
vielfältige Struktur aufweisen. Es kann sich dabei um Anhydride gesättigter aliphatischer Carbonsäuren (z.
B. Acetanhydrid, Propionanhydrid), Anhydride aromatischer Säuren (z. B. Benzoylanhydrid) oder Verbindun-
gen, die im Rest R¹ verschiedene Substituenten aufweisen (z. B. Chloracetanhydrid, Methoxyessigsäure-
anhydrid, 4-Chlorbenzoylanhydrid, Phenylessigsäureanhydrid) handeln. Weitere Gruppen von Anhydridkom-
ponenten III, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, bilden Anhydride ethylenisch ungesättigter
Monocarbonsäuren, wie Acryl-, Methacryl-, Croton- oder Zimtsäure.

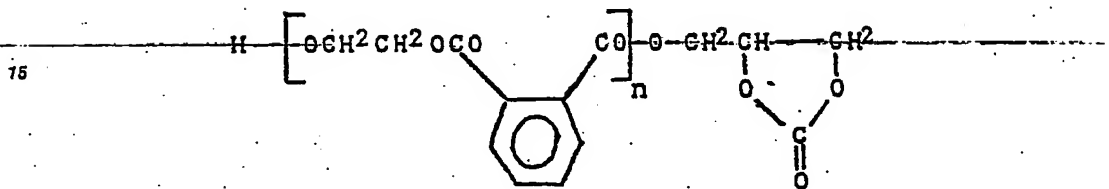
Polybasische Carbonsäuren und deren Derivate können ebenfalls vorteilhaft bei dem vorliegenden
erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Dies betrifft insbesondere die cyclischen Anhydride von
Dicarbonsäuren, wie Malein-, Bernsteinsäure-, Itacon-, Trimellit- oder Pyromellitsäureanhydrid.

Eine weitere Gruppe von Säureanhydriden, die gemäß der vorliegenden Erfindung mit cyclocarbonat-

6



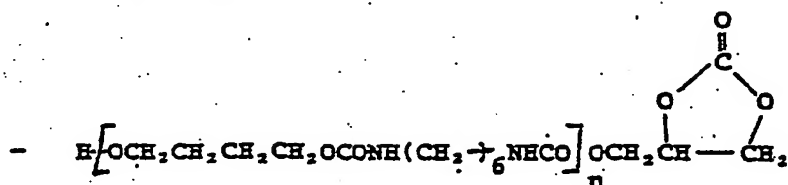
10



20

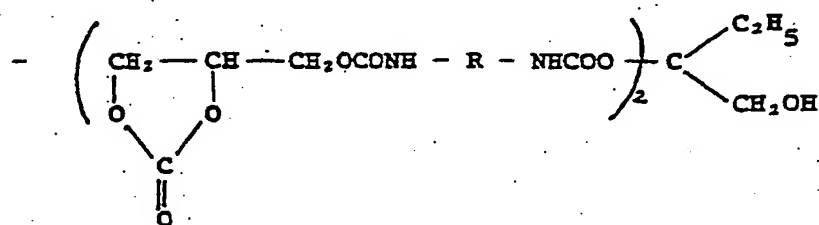
und mit modifizierten Polyurethanen

25



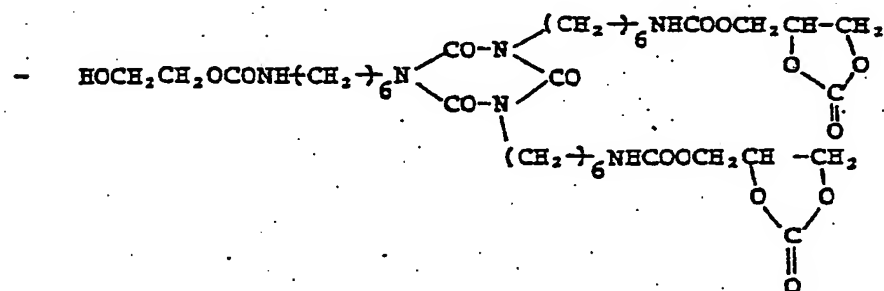
30

35



40

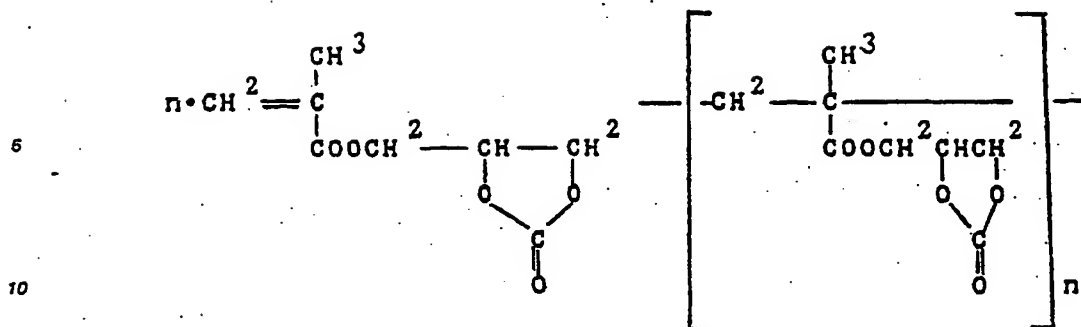
45



50

Besonders interessant ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen cyclocarbonathaltigen Ester zur Herstellung von Urethanen. Die entsprechende Reaktion mit primären bzw. sekundären Aminen verläuft gemäß der Gleichung

55

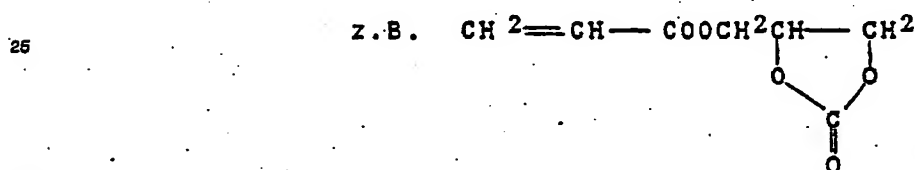


15 Solche linearen Polymere sind in organischen Lösungsmitteln löslich. Durch die Umsetzung mit Di- oder Polyaminen können sie in eine Netzwerkstruktur übergehen.

Auf diese Weise entstehen dreidimensionale Netzwerke, die Polyurethanbrücken aufweisen. Solche System, die gewöhnlich durch Reaktion hydroxylhaltiger Polymere mit Isocyanaten erhalten werden, spielen beispielsweise auf dem Beschichtungssektor eine außerordentlich wichtige Rolle.

20 Mit dem Einsatz der nach erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten polymerisierbaren cyclocarbonat-haltigen Ester lassen sich Polyurethanstrukturen ohne Verwendung von Isocyanaten herstellen.

Zu diesem Zweck kann man sowohl Homopolymere der einzelnen cyclocarbonathaltigen Estermonomeren



als auch ihre Copolymere miteinander oder in Kombinationen mit einem oder mehreren üblichen Vinyl- oder Acrylmonomeren bzw. vergleichbaren Verbindungen (z. B. Maleinsäure oder -ester) einsetzen.

35 Die Polymere mit Cyclocarbonatfunktionen ergeben nach Vermischen mit Di- oder Polyaminen Gemische, die zu klaren oder pigmentierten Filmen, die glänzende, harte und lösungsmittelbeständige Eigenschaften haben, ausgehärtet werden können, die sämtliche Vorteile einer gewöhnlichen Polyurethanbeschichtung aufweisen.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

40 Beispiel 1

Ein Gemisch aus 102 g Essigsäureanhydrid, 118 g Glycerincyclocarbonat und 0.5 g p-Toluolsulfonsäure wird 1 Stunde bei 100-105°C gerührt und einer Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem Vorlauf
45 destilliert 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methyl-acetat (Glycerincyclocarbonatacetat) als farblose Flüssigkeit.
Kp: 108°C / 0,01 mbar
Ausbeute: 155 g (ca. 97% d. Th.)

50 Beispiel 2

Ein Gemisch aus 102 g Essigsäureanhydrid, 40 g Glycerincyclocarbonat und 5 g Pyridin wird 2 Stunden bei 100-105°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1
Ausbeute an Glycerincyclocarbonatacetat: 47 g (ca. 87% d. Th.)
55 Kp: 107-109°C / 0,01 mbar.

Beispiel 3

- Ein Gemisch aus 50 g Phenyllessigsäureanhydrid, 35 g Glycerincyclocarbonat, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 150 g Toluol wird 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Gemisch abgekühlt und mit einer Lösung aus 50 g Natriumhydrogencarbonat in 50 ml Wasser sowie mit 200 ml Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird abgetrennt und im Vakuum bei ca. 100° C eingeeengt. Der resultierende Rückstand wird dann im Hochvakuum destilliert. Bei 180-185° C / 0.001 mbar destilliert das Glycerincyclocarbonatphenylacetat als eine gelbliche, viskose Flüssigkeit.
- 5 Ausbeute: 26,5 g (ca. 57% d. Th.)

10 Beispiel 11

- Ein Gemisch aus 45 g Benzoesäureanhydrid, 35 g Glycerincyclocarbonat, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 150 g Toluol wird 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 10. Das Glycerincyclocarbonatbenzoat geht bei 172-176° C / 0.001 mbar als farblose, viskose Flüssigkeit über.
- 15 Ausbeute: 25,5 g (ca. 58% d. Th.)

Beispiel 12

- 20 Ein Gemisch 50 g 3-methylbenzoesäureanhydrid, 35 g Glycerincyclocarbonat, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 150 g Toluol wird analog Beispiel 10 zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das Glycerincyclocarbonat-3-methylbenzoat destilliert bei 178-182° C / 0.001 mbar als eine gelbliche, viskose Flüssigkeit.
- Ausbeute: 22 g (ca. 47% d. Th.)

25

Beispiel 13

- 30 Ein Gemisch aus 50 g Crotonsäureanhydrid, 58 g Glycerincyclocarbonat, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure, 0,5 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 150 g Xylol wird 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird, analog Beispiel 10, aufgearbeitet. Das 4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylcrotonat (Glycerincyclocarbonatcrotonat) destilliert bei 130-132° C / 0.01 mbar als farblose Flüssigkeit.
- Ausbeute: 52,5 g (ca. 87% d. Th.)

35

Beispiel 14

- 40 Ein Gemisch aus 500 g Methacrylsäureanhydrid, 450 g Glycerincyclocarbonat, 1 g p-Toluolsulfonsäure und 2 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol wird 4 Stunden bei 85-90° C gerührt. Das resultierende Reaktionsgemisch wird anschließend einer kontinuierlich betriebenen Kurzwegdestillation unterworfen. Bei ca. 120° C / 0.01 mbar siedet das Glycerincyclocarbonatmethacrylat als eine farblose, etwas viskose Flüssigkeit (Reinheit: 98-99% nach GC).
- Ausbeute: 524 g (ca. 87% d. Th.)

45

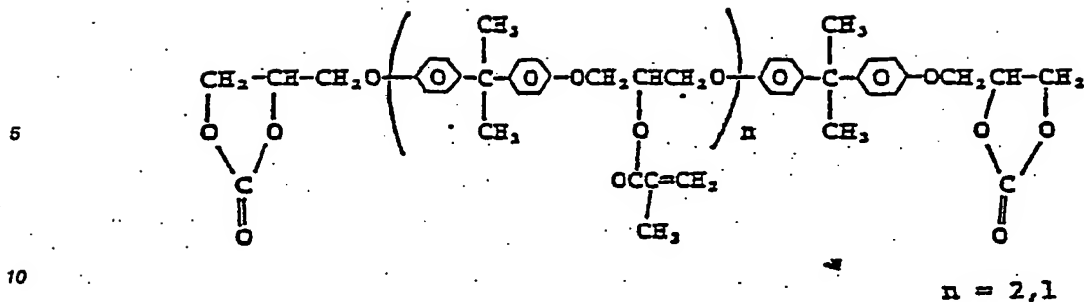
Beispiel 15

- 50 Ein Gemisch aus 30 g Maleinsäureanhydrid, 29 g Glycerincyclocarbonat, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure und 150 g Toluol wird 3 Stunden bei 105-110° C gerührt. Das Glycerincyclocarbonatmonomaleinat kristallisiert beim Abkühlen in Form von farblosen Kristallen, Fp: 107-110° C.
- Ausbeute: 44 g (ca. 83% d. Th.)

Beispiel 16

55

- Ein Gemisch aus 32 g Itaconsäureanhydrid, 29 g Glycerincyclocarbonat, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure, 0,5 g 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 150 g Toluol wird 4 Stunden bei 90-95° C gerührt. Das Glycerincyclocarbonatmonoitaconat kristallisiert beim Abkühlen in Form von farblosen Kristallen, Fp: 127-130° C.



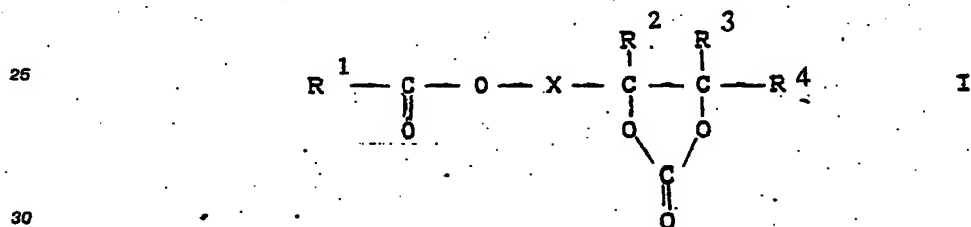
Ausbeute: 110 g

16 Das Produkt enthält keine Epoxidgruppen.

Hydroxylzahl: 8-10 mg KOH/g; IR-Absorption: 1795 cm⁻¹.

Ansprüche

20 1. Verfahren zur Herstellung cyclocarbonathaltiger Ester der allgemeinen Formel I,

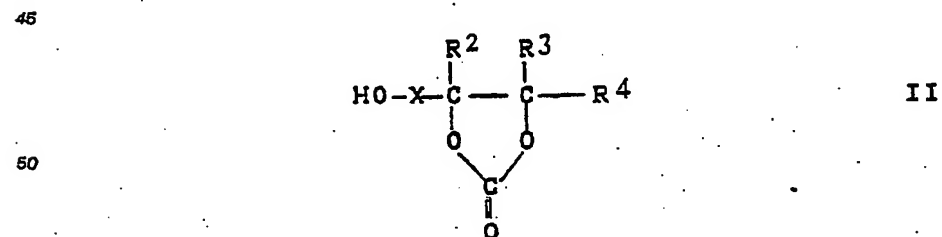


worin

35 R¹ ein Wasserstoffatom, einen gesättigten oder ungesättigten; gerad- oder verzweigt-kettigen oder cyclischen, aromatischen oder arylaliphatischen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Etherrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und bis zu 3 Sauerstoffatomen,
 R², R³ und R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe, die ggf. substituiert sein kann, wobei die Reste untereinander identisch oder unterschiedlich sein können, und
 40 X einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, arylaliphatischen oder etherhaltigen, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß

ein cyclocarbonathaltiger Alkohol der allgemeinen Formel II,



55 wobei X, R², R³ und R⁴ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Carbonsäureanhydrid der allgemeinen Formel III,